THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CAEN

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

par

André JÉVANOFF

Ingénieur - Chimiste E.S.C.M.

2ème Thèse - ETUDE DE LA CRISTALLINITE DES SUBSTANCES MACROMOLECULAIRES

Soutenues le 1er Juillet 1961 devant la Commission d'Examen

MM. N. LOZAC'H . . . . Président.

R. ROMANET . . . . } Examinateurs.
Ch.PINAZZI . . . . }

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CAEN

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

par

André JÉVANOFF

Ingénieur - Chimiste E.S.C.M.

2ème Thèse - ETUDE DE LA CRISTALLINITE DES SUBSTANCES MACROMOLECULAIRES

Soutenues le 1er Juillet 1961 devant la Commission d'Examen

MM. N. LOZAC'H . . . . Président.

R. ROMANET . . . . } Examinateurs.
Ch.PINAZZI . . . . }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

Page

CHAPITRE I - STRUCTURE DES HAUTS POLYMERES A L'ETAT SOLIDE 1

CHAPITRE II - DE QUOI DEPEND LE TAUX DE CRISTALLINITE ET COMMENT LE FAIRE VARIER 6

I - POLYMERISATIONS PARTICULIERES 7

a) Liaisons par pont hydrogène 7
b) Nature du groupe fonctionnel 10
c) Branchements 11
d) Périodicité 11
e) Introduction d'une impureté: copolymérisation 11
f) Polymères isotactiques et syndiotactiques 12
g) Poids moléculaire 14

II - MODE D'ACTION DE NATURE PHYSIQUE 15

a) Traitement thermique 15
b) Etirement 16
c) Irradiations 17

III - MODES D'ACTION DE NATURE CHIMIQUE 19

a) Sorption, gonflement, gélatinisation, décristallisation 19
b) Réaction chimique 20

CHAPITRE III - INCIDENCES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES 21

I - PROPRIETES MECANIQUES 21

II - POINT DE FUSION 23

III - OPACITE 23

IV - CONSTANTE DIELECTRIQUE 23

V - DENSITE 23

VI - CHALEUR DE COMBUSTION 23

VII - PROPRIETES EN RELATION AVEC LA PERMEABILITE AUX LIQUIDES ET AUX GAZ 24

a) Perméabilité et diffusion 24
b) Sorption 25
c) Gonflement et solubilité 26

CHAPITRE IV - INCIDENCES SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES 28

CHAPITRE V - METHODES DE MESURE DU TAUX DE CRISTALLINITE

I - METHODES CHIMIQUES 33

a) Méthode d'adsorption de l'iode 33
b) Méthodes d'hydrolyse 33
c) Méthodes de sorption 34
d) Méthodes de mesure de la chaleur de dissolution 34

II - MODULE DE TORSION 35

III - VOLUME MASSIQUE ET MESURES DILATOMETRIQUES 35

IV - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X 38

V - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE 40

VI - RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE 41

VII - COMPARAISON DES DIVERSES METHODES DE MESURE DE LA CRISTALLINITE 42

CONCLUSION 44

BIBLIOGRAPHIE 45

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0025

CHAPITRE I

STRUCTURE DES HAUTS POLYMERES A L'ETAT SOLIDE

Une classification schématique range les hauts polymères solides en trois catégories : les hauts polymères cristallins, vitreux et superélastiques. En dessous du point de transition de second ordre Tg, qui se caractérise par une discontinuité de la valeur de la dérivée seconde des propriétés telles que le volume spécifique, le coefficient de dilatation cubique etc... par rapport à la température, le polymère cristallisé ou amorphe est cassant, les macromolécules sont bloquées dans une position fixe. Entre Tg et le point de fusion F, qui est caractérisé par la discontinuité de la dérivée première des mêmes propriétés par rapport à la température, le polymère possède une certaine souplesse, les chaînes sont flexibles, c'est l'état superélastique.

Il existe plusieurs types de macromolécules cristallines :

- tridimensionnelles comme le diamant qui possède des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace.
- bidimensionnelles ou lamellaires telles le graphite et la laine dont les plans parallèles sont reliés par le pontage cystinique.
- monodimensionnelles ou filiformes. Les chaînes voisines sont parallèles, elles peuvent se grouper en paquets de rubans en hélice; les molécules individuelles peuvent être dans un état d'extension ou en spirale. La cellulose qui appartient à ce type possède des liaisons latérales.

Une des caractéristiques de l'état cristallin est en effet la possibilité d'échange de forces de liaison interchaînes telles que :

- la liaison par pont hydrogène dont l'énergie est de l'ordre de quelques milliers de calories.

- les liaisons polaires d'énergie de l'ordre du millier de calories.

- Les liaisons de VAN DER WAALS de quelques centaines de calories.

Ces liaisons intéressent l'ensemble de la molécule et ont leur origine dans la non homogénéité de répartition instantanée des électrons, ce qui confère à la molécule une polarité périodique.

L'état cristallin est donc une conséquence du rangement des éléments constitutifs : chaînes macromoléculaires, atomes ou ions, dans une matrice où ils ne subissent que des oscillations thermiques faibles.

Cependant un haut polymère ne se présente jamais comme un cristal unique et aucun polymère cristallin n'est entièrement cristallisé. La proportion de matériau cristallisé varie de quelques pour cent à 90 % environ. Ce dernier chiffre peut être considéré comme un maximum; il a été obtenu pour le polyéthylène et le polytetrafluoroéthylène (1).

La théorie de K. NAGAI et E. NAGAI (11) permet de calculer la limite supérieure théorique du degré de cristallinité. Cette théorie est basée sur l'hypothèse qu'un polymère qui n'a pas d'irrégularités dans sa chaîne cristallise parfaitement.

Il faut donc se représenter une substance macromoléculaire comme un mélange de domaines cristallins et amorphes. Dans les domaines cristallins - ou cristallites - dont les dimensions sont de l'ordre de 100 Å, les chaînes se rangent parallèlement les unes aux autres ce qui est permis grâce à l'échange de forces de liaison interchaînes qui créent la cohésion. Par contre les chaînes sont disposées d'une façon désordonnée dans les domaines amorphes. Les dimensions des domaines cristallins de la cellulose ont été déterminés par les rayons X. Leur longueur est d'environ 600 Å et leur diamètre de 50 à 60 Å, ce qui correspond au diamètre

des microfibrilles. Si l'on calcule la longueur d'une chaîne cellulosique à partir du D.P., on trouve qu'elle est de 6.000 à 10.000 Å. Par conséquent une même chaîne cellulosique participe à des domaines cristallins et amorphes.

Peut-on considérer les régions cristallines comme une phase distincte ? Il faut pour cela que n'importe quelle propriété - le potentiel chimique par exemple - soit la même dans n'importe quel endroit de la phase et qu'elle ne dépende que de la température et de la pression. Mais si le cristallite est très petit ses propriétés seront modifiées par l'excédent d'énergie libre de la couche limitrophe - de même que la pression de vapeur d'une goutte de liquide est augmentée à cause de la tension superficielle.

Après avoir introduit les notions de proportion de matériau cristallin et de taille de cristallite, il faut évoquer l'orientation de ces domaines. Ainsi le nylon possède avant filage des domaines cristallins qui n'ont aucune direction privilégiée tandis qu'après filage les domaines s'orientent parallèlement à l'axe de la fibre.

En réalité le schéma structural d'un haut polymère quelconque que nous venons de décrire est trop simpliste. On ne peut pas considérer les cristallites comme des domaines parfaitement cristallisés. D'ailleurs le cristal idéal défini comme un réseau parfait d'atomes sphériques retenus par des forces centrales ne pourrait se rencontrer que pour les gaz inertes à l'état solide (2). Le degré de perfection des cristallites varie suivant les conditions de recuit. La disposition et les dimensions des domaines cristallins sont variables pour une même substance chimique. Dans les "sphérulites" la disposition des cristallites est rayonnante (3) par opposition à la cristallisation fibrillaire (4). Dans le cas d'un polyester (5) les macrosphérulites ne contiennent pas de phase amorphe et ont des dimensions de l'ordre de 0,2 à

0,4 cm tandis que les microsphérulites contiennent aussi bien des domaines cristallins qu'amorphes.

De même que les domaines cristallins ne sont pas parfaitement cristallisés, de même les domaines amorphes possèdent un certain degré d'ordre (6). KARGIN a étudié les structures de quelques polymères amorphes : le polyacrylamide en particulier et a trouvé une disposition ordonnée des chaînes moléculaires résultant de la formation de blocs rectangulaires (7).

La distinction entre domaines cristallins et domaines amorphes est quelque peu arbitraire. On peut obtenir une suite d'états mésomorphes intermédiaires entre l'état franchement amorphe du liquide et le cristal parfait, selon les conditions de formation des régions cristallines. On ne peut pas tracer de séparation nette entre les phases cristalline et amorphe,la valeur expérimentale de la proportion de partie cristalline dépend de la méthode de mesure et le haut polymère réagit de façon différente selon le milieu réactionnel (8). Lors de la fusion, l'ordre disparait quelquefois avec continuité : ceci advient dans le cas des polyuréthanes dans la direction dans laquelle il n'y a pas de forces de VAN DER WAALS (9). L'application des méthodes de diffraction de rayons X,infra-rouge et résonnance magnétique nucléaire aux fibres de polyéthylène et polypropylène étirées à froid montre la présence d'une partie intermédiaire entre la phase cristalline et la phase franchement amorphe (10).

Ce bref rappel de la structure des hauts polymères solides nous a permis de dégager trois notions :

- proportion de parties cristallines
- dimension des cristallites
- orientation des cristallites

Ces trois notions sont importantes, elles influent sur les propriétés physiques et chimiques des substances macromoléculaires et l'on ne peut pas les considérer séparément pour expliquer une propriété déterminée sans prendre en considération les deux autres, car on risquerait d'aboutir à une conclusion fausse, nous donnerons de cela quelques exemples par la suite.

Mais nous allons nous attacher à l'étude de la première de ces notions car il semble qu'elle soit la plus importante quant à ses conséquences et la mieux étudiée.

Nous avons choisi pour définir ce qu'est la proportion de parties cristallines ou taux de cristallinité la définition de FARROW et WARD (12) : quantité relative de matériau ordonné dans les trois dimensions.

Nous verrons successivement

- de quoi dépend le taux de cristallinité et comment on peutle faire varier.
- l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés physiques des hauts polymères.
- l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés chimiques des hauts polymères.
- les méthodes de mesure du taux de cristallinité.

CHAPITRE II

DE QUOI DEPEND LE TAUX DE CRISTALLINITE ET COMMENT LE FAIRE VARIER

Nous verrons successivement :

I - POLYMERISATIONS PARTICULIERES

a) Liaisons par pont hydrogène
b) Nature du groupe fonctionnel
c) Branchements
d) Périodicité
e) Introduction d'une impureté : copolymérisation
f) Polymères isotactiques et syndiotactiques
g) Poids moléculaire

II - MODES D'ACTION DE NATURE PHYSIQUE

a) Traitement thermique
b) Etirement
c) Irradiations

III - MODES D'ACTION DE NATURE CHIMIQUE

a) Sorption, gonflement, gélatinisation, décristallisation
b) Réaction chimique

I - POLYMERISATIONS PARTICULIERES

Le point de fusion caractérise l'aptitude à la cristallinité des hauts polymères. Plus le point de fusion est élevé, plus le produit cristallise facilement. A un point de fusion élevé correspond une valeur petite de l'entropie de fusion. Il est possible de diminuer l'entropie de fusion en faisant la synthèse de chaînes rigides ou de macromolécules symétriques qui ne peuvent pas prendre beaucoup de configurations différentes ou en créant des liaisons interchaînes qui fixent les molécules. On sait en effet que l'entropie est reliée au nombre de configurations possibles par une relation de la forme :

$$S = k \text{ Log } W$$

a) Liaisons par pont hydrogène

L'indice d'interaction hydrogène est défini comme étant le nombre de liaisons par pont hydrogène pour cents liaisons covalentes de la chaîne. En augmentant cet indice l'on augmente la cristallinité, car lorsque des chaînes voisines échangent des liaisons, elles sont fixées les unes par rapport aux autres.

Prenons le cas des polyamides où les groupes - CO - et - NH - de deux chaînes voisines peuvent échanger des liaisons par pont hydrogène. FÜLLER et coll. ont décrit la variation du point de fusion des polyamides en fonction du nombre de - CH_2 - de l'aminoacide monomère (voir courbe 1)

Les résultats se comprennent si l'on admet que le point de fusion dépend de l'indice d'interaction hydrogène (voir schéma 1)

Courbe 1

POINT DE FUSION DES POLYAMIDES

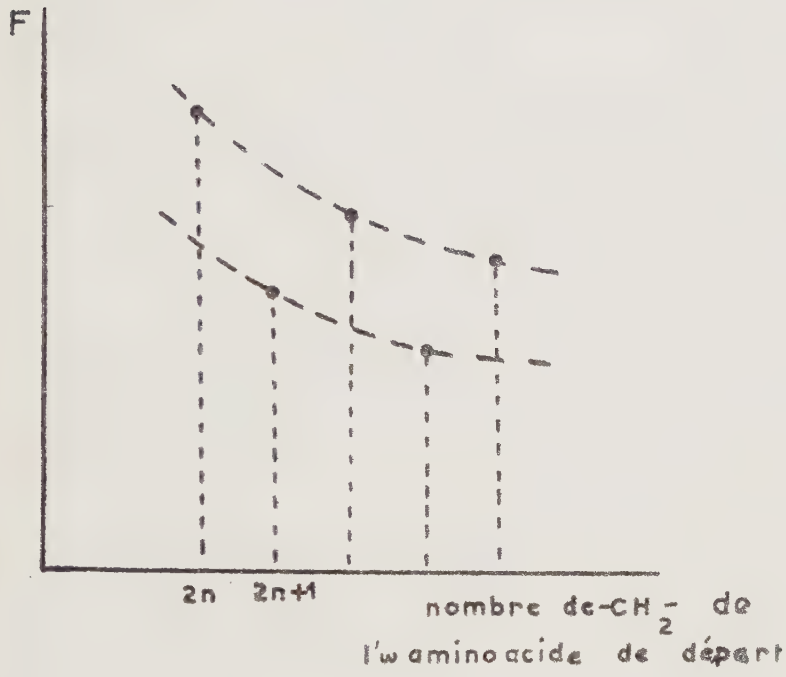
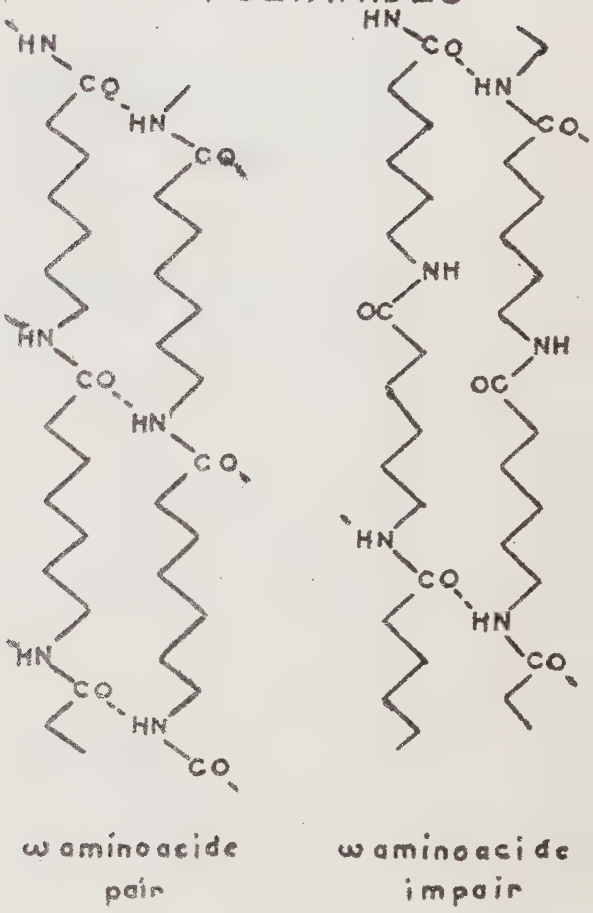


Schéma 1

POLYAMIDES



CHAMPETIER et AELION démontrent que pour un nombre pair de - CH_2 - le point de fusion des polyamides est fonction linéaire de l'indice d'interaction hydrogène.

Si l'on écarte les chaînes par l'introduction de - CH_3 sur la chaîne on diminue le nombre de possibilités de liaisons par pont hydrogène.

Si l'on substitue les hydrogènes des groupes - NH - par - CH_3, on supprime les liaisons par pont hydrogène.

CHAMPETIER montre que lorsque le taux de méthylation du rilsan augmente, son point de fusion diminue, sa solubilité augmente et le caractère caoutchoutique augmente (13).

L'introduction du groupe - O H sur une chaîne macromoléculaire permet d'augmenter la possibilité de création de liaisons par pont hydrogène et élève le point de fusion. CHAMPETIER a fait une telle étude sur les polyamides.

Les polymères qui échangent des liaisons par pont hydrogène multiples ont un point de fusion élevé :
- c'est le cas des polyurées (13) (voir schéma 2)
- c'est aussi le cas des polyamides 1/n :

NH - CO $(CH_2)_n$ - CO - NH - CH_2 - NH - CO $(CH_2)n$

(PARISOT et CANNEPIN). Le point de fusion est très élevé car il y a renforcement des interactions latérales par création de liaisons "bifurques" (voir schéma 3)

Schéma 2

POLYURÉES

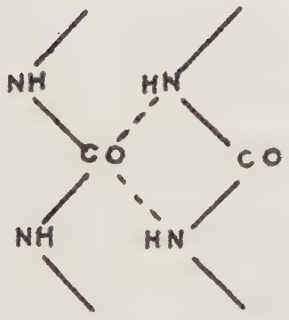
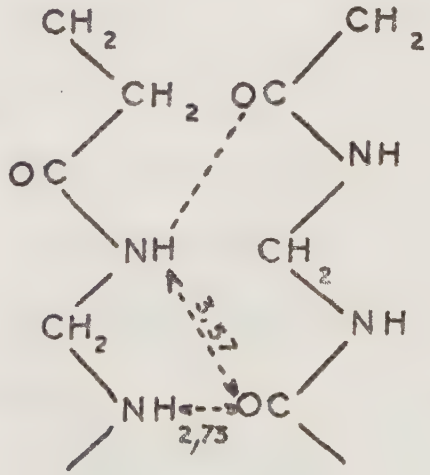


Schéma 3

POLYAMIDES 1/n



2,73Å : liaison par pont hydrogène normale

3,57Å : liaison "bifurque"

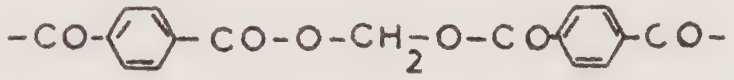
b) Nature du groupe fonctionnel

Elle a une influence sur la rigidité et la symétrie de la chaîne macromoléculaire.

Ainsi les premiers polyesters préparés par CAROTHERS, de formule générale :

$$- CO - (CH_2)_n - COO - (CH_2)_m - O - CO -$$

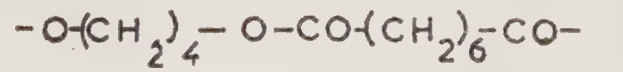
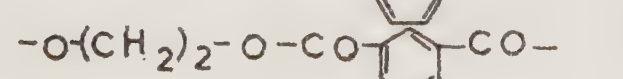
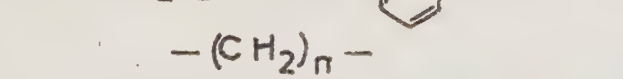
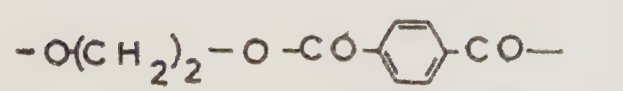
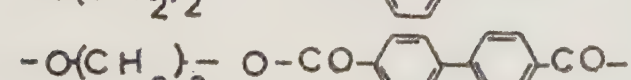
étaient caoutchoutiques à cause de la grande flexibilité que confère à la chaîne le groupe - COO - . Des chercheurs anglais ont augmenté la rigidité de la chaîne des polyesters en introduisant des cycles; c'est ainsi qu'est né le térylène (ou tergal).



Les cycles aromatiques substitués en para confèrent le plus de rigidité aux chaînes pour des raisons de symétrie (tableau 1). Une molécule symétrique a d'avantage de chances de pouvoir se présenter à l'état cristallin.

Tableau 1

Points de fusion de polyesters

formule	F (°C)
	56
	73
	~100
	102
	115
	256
	346

c) Branchements

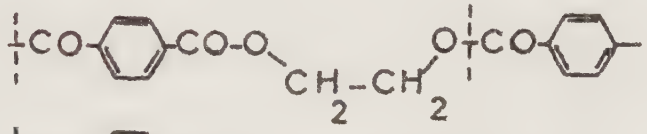
Ils diminuent la cristallinité. Ainsi le diisocyanate d'hexaméthylène condensé avec le propane diol - 1,3 donne un polymère cristallin tandis que le même diisocyanate condensé avec le méthyl - 2 propane diol - 1,3 donne un polymère amorphe. L'amylose à chaîne droite cristallise tandis que l'amylopectine branchée ne cristallise pas. Dans le cas des polyéthylènes lorsque le rapport CH_3/CH_2 augmente, le nombre de branchements augmente alors que la densité et la cristallinité diminuent.

d) Périodicité

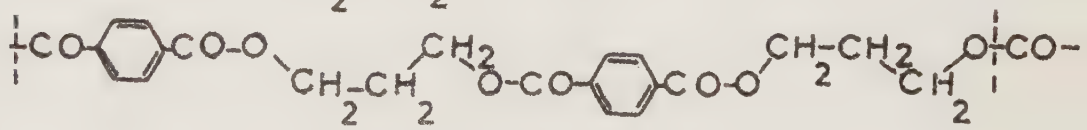
Les macromolécules à période courte cristallisent bien en général

soit l'acide paraphtalique condensé avec :

ethane diol



propane diol-1,3



Le premier polymère fond à 240°C, le deuxième à 190°C : la période du second est double de celle du premier comme le montrent les modèles moléculaires.

Si l'on trace la courbe du point de fusion du polymère en fonction du nombre de carbones du glycol, on obtient une courbe en dents de scie.

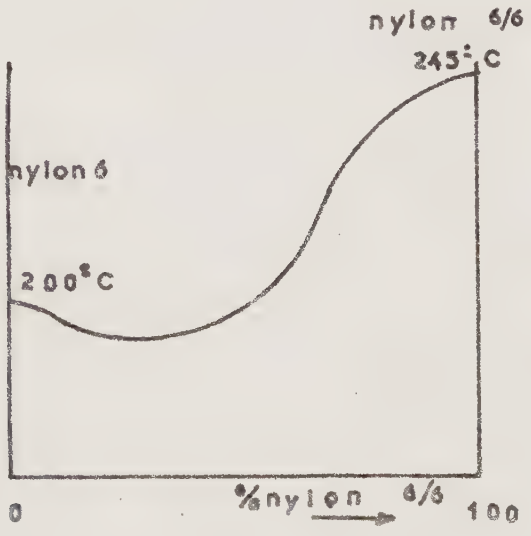
e) Introduction d'une impureté : copolymérisation

L'introduction d'une irrégularité dans la chaîne macromoléculaire diminue le point de fusion. C'est l'exemple des copoly-

mères. La courbe 2 ressemble aux diagrammes des alliages à entectique. Le taux de cristallinité varie dans le même sens que le point de fusion. La copolymérisation introduit en effet une dissymétrie et diminue le nombre d'interactions interchaînes. TAKAHASHI (19) montre grâce aux rayons X que la cristallinité diminue quand la quantité de copolymère introduit dans le polyacrylonitrile augmente.

Courbe 2

Points de fusion des copolymères



f) Polymères isotactiques et syndiotactiques

La synthèse de molécules ordonnées et symétriques a été rendue possible dans la série vinylique grâce à de nouveaux catalyseurs stéréospécifiques. La symétrie qui en résulte augmente les forces d'interaction de VAN DER WAALS, les polymères ont un haut degré de cristallinité. Ainsi le polystyrène ordinaire ramollit à 80°C tandis que le polystyrène préparé à l'aide du procédé NATTA ne ramollit qu'à 200°C.

En principe, les dérivés vinyliques $CH_2 = \underset{\underset{R}{|}}{CH}$ peuvent polymériser :

tête à queue $- CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} -$

tête à tête $- CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2 -$

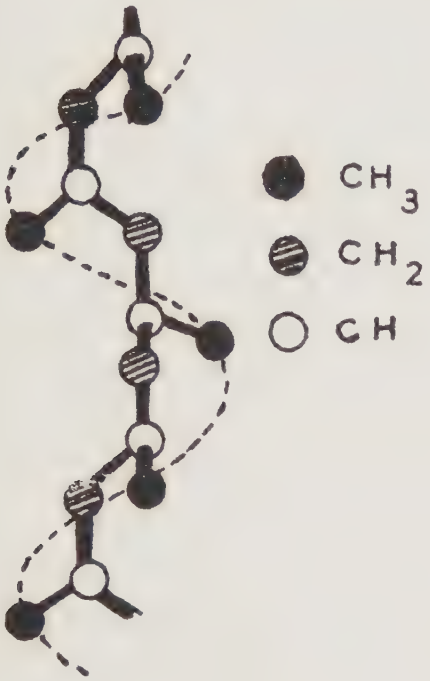
Queue à queue $- \underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{R}{|}}{CH} -$

D'autre part, dans les polymérisations ordinaires, la position de - R par rapport au plan des enchaînements des carbones est quelconque et l'on aboutit au polymère atactique amorphe à cause de son irrégularité stérique.

Les polymères isotactiques et syndiotactiques préparés par NATTA (14) ont au contraire une structure bien définie. Dans les polymères isotactiques les atomes de carbone tertiaires contenus dans la chaîne principale présentent la même configuration stérique relative, tandis que dans les polymères syndiotactiques chaque atome de carbone tertiaire présente une configuration stérique opposée à celle des atomes de carbone tertiaires voisins.

Le polyéthylène, exempt d'atomes de carbone tertiaires a une structure planaire. Le polyéthylène "basse pression" préparé selon le procédé ZIEGLER donne des polymères non ramifiés et plus cristallins que le polyéthylène "haute pression".

POLY PROPYLÈNE
ISOTACTIQUE



Les polypropylène, polybutylène et polystyrène isotactiques ont une structure en hélice et les liaisons réunissant les groupes latéraux aux atomes de carbone tertiaires de la chaîne principale sont inclinés par rapport à l'axe de la chaîne. Dans une chaîne isotactique toutes ces liaisons sont inclinées dans le même sens. Puisqu'il peut y avoir des hélices droites et gauches, on peut avoir quatre types d'hélices en tenant compte du sens d'inclinaison des groupes latéraux (deux hélices droites anticlines et deux hélices gauches anticlines). Deux chaînes anticlines occupent le même espace. Dans le cristal les hélices droites environnent les gauches et réciproquement.

NIELSEN (15) détermine le degré d'isotacticité ou de syndiotacticité des polymères à partir de la mesure du maximum de cristallinité.

g) Poids moléculaire

Il semble que le taux de cristallinité dépende aussi du D.P. . TUNG et BUCKSER (16) trouvent que le taux de cristallinité diminue quand le D.P.du polyéthylène augmente. YAMADA et TAJIMA (17) ont établi la relation qui relie le poids moléculaire M du polychlorotrifluoroéthylène à son taux de cristallinité O :

$$O = 95,1 - 2,33 \cdot 10^{-4} M$$

II - MODES D'ACTION DE NATURE PHYSIQUE

a) Traitement thermique

La proportion de matériau cristallin varie selon les conditions de la cristallisation : pour une même substance elle peut varier de quelques pour cent à plus de 90 %. Les conditions de la cristallisation dépendent de la durée pendant laquelle on laisse le polymère cristalliser, de la température de cristallisation donc de l'"histoire thermique" indiquant les variations de température qu'a subi le polymère au cours du temps.

KENYON et coll. (20) ont mesuré la vitesse de croissance des sphérulites à l'aide du microscope à contraste de phase ainsi que la vitesse de croissance des cristallites par mesure de la densité du polymère. Dans le cas du polystyrène isotactique la vitesse de croissance des sphérulites est constante jusqu'à ce qu'un sphérulite en croissance en rencontre un autre; la vitesse est maximum à 175° C. Au contraire la vitesse de cristallisation n'augmente pas d'une façon linéaire avec le temps et est maximum à 190°C.

JENCKEL (18) trouve que le degré de cristallinité du teflon et d'un polyuréthane est fonction de la vitesse de refroidissement. Par la trempe on refroidit brutalement le polymère d'une température à laquelle il est à l'état liquide à la température ambiante. Il n'a pas le temps de cristalliser. Un polymère trempé se présente à l'état amorphe initialement tout au moins et l'on n'observe que peu de réflexions de diffusion de rayons X (21), (22),(23). Au contraire un polymère recuit à une température un peu inférieure à son point de fusion pendant un temps suffisamment long est bien cristallisé. Ainsi des polyesters cristallisés par recuit à 100°C sont devenus opaques, plus denses et ont donné des anneaux nets dans les diagrammes de rayons X (24). Le recuit

d'un polyéthylène isotactique ayant une cristallinité initiale de 36 % effectué en refroidissant le polymère d'à partir 150°C de 2° par minute augmente la cristallinité jusqu'à 60 % lorsque le polymère est revenu à la température ambiante. La cristallinité augmente encore jusqu'à 75 % après quelques jours (25). Le chauffage du triacétate de cellulose à 180°C provoque une augmentation de cristallinité et le fixage permanent ou "permanent set" des chaînes polymériques. Une élévation de la température de recuit favorise la cristallisation dans le cas du polyéthylène (26).

La cristallisation des polymères requiert un grand nombre d'unités de chaîne consécutives et un motif de répétition monomère, à la différence d'un molécule monomère libre, ne peut pas s'unir à un cristallite en croissance de n'importe quelle manière. C'est pourquoi la croissance des cristaux de polymère est toujours un phénomène très lent et limité. Il peut se produire des variations du taux de cristallinité même à température ambiante après des temps très longs, c'est ce qu'on appelle la cristallisation secondaire qu'ont étudiée RYBNIKAR en mesurant la densité en fonction du temps du polyparaphtalate d'éthylène et du polyéthylène (27) et MAJER par mesure dilatométrique du polyéthylène"basse pression" du type ZIEGLER entre 60 et 124°C (28). Ce dernier auteur trouve la relation :

$$(V_t / V_a)_T = A - B \log t$$

t : temps
T : Température
V_t : volume massique au temps t
V_a : volume massique de la phase amorphe.

b) Etirement

L'étirement provoque en général une augmentation de cristallinité accompagnée d'une orientation des cristallites dans la

direction de la force appliquée. L'orientation des chaînes due à l'étirement entraîne une diminution d'entropie. On connait de nombreux exemples de l'application de cette propriété : étirage "post filage" des fibres de caractère textile, fabrication de la fibre par le ver à soie, cristallisation du caoutchouc par étirement. Dans ce dernier cas l'étude de la courbe "stress-strain", c'est-à-dire de la courbe de la tenacité en Kg/cm^2 en fonction de l'allongement relatif $\frac{\Delta l}{l}$, permet de caractériser le point à partir duquel commence la cristallisation : là où la courbe prend une courbure positive. En ce point il y a d'ailleurs une brusque diminution de la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la longueur à température et volume constants.

OKAJIMA et KOBAYASHI (29) ont étudié la variation du taux de cristallinité avec l'élongation dans le cas de l'alcool polyvinylique et ont constaté que la densité maximum du haut polymère est obtenue pour des taux d'élongation de 100 à 200 % environ, lorsque l'étirage est fait dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau. Par contre la densité du haut polymère diminue lorsque le taux d'élongation augmente si l'opération est faite en milieu aqueux ou en présence d'un hydrocarbure liquide. SOBUE et TABATA (30) ont montré que la cristallinité d'un film mince de polypropylène isotactique augmente proportionnellement au taux d'étirement. Il semble que la vitesse d'étirement n'affecte ni la cristallinité ni l'orientation d'un film de polyéthylène branché "haute pression" (31)

c) Irradiations

1) Rayons X

Les photons qui possèdent une longueur d'onde de l'ordre de l'Å sont capables de provoquer une diminution du taux de cristallinité. C'est ainsi que l'action des rayons X sur les polyamides provoque une vulcanisation et une diminution du taux de cristalli-

nité (32). Dans d'autres cas il se produit au contraire une augmentation de cristallinité. KNIESS et KRATKY (33) ont étudié l'influence de la raie Kα du cuivre sur un film de polytetrafluoroéthylène et ont montré une augmentation de cristallinité de 70 à 91 %.

2) Rayonnement γ

Ce rayonnement de nature électromagnétique peut aussi provoquer des variations du taux de cristallinité. L'irradiation du polyéthylène à température ambiante pour des doses inférieures à $29 \cdot 10^{20}$ eV/g ne donne pas de changement du taux de cristallinité mais la fusion et solidification subséquente à l'irradiation provoque une diminution de cristallinité (34). Au contraire le polytetrafluoroéthylène soumis à des radiations γ intenses subit des coupures de chaîne (diminution de D.P.). Il y a augmentation de cristallinité sans augmentation du nombre de branchements (35). On peut expliquer facilement qu'une coupure de chaîne peut entraîner une augmentation du taux de cristallinité car il existe des tronçons de chaînes fixés dans une configuration qui les empêche de cristalliser, il suffit de couper ces tronçons pour leur permettre de cristalliser.

3) Neutrons rapides

Les neutrons rapides provenant de la radiation des piles sont aptes à détruire les cristallites. Ils semblent plus efficaces que les électrons (36).

4) Electrons

L'irradiation par un faisceau d'électrons peut provoquer la perte de cristallinité (37).

III - MODES D'ACTION DE NATURE CHIMIQUE

La chimie de la cellulose renferme de nombreux exemples à ce sujet :

a) - Sorption de la soude par la cellulose : le taux de cristallinité change par traitement à la soude (38). Par action de la soude concentrée et froide sur la cellulose il peut se produire en plus du gonflement extra-réticulaire (qui correspond au gonflement des parties amorphes) un gonflement intra-réticulaire (gonflement des parties cristallines également) qui se traduit par un changement du diagramme de rayons X.

- Le taux de cristallinité et la dimension moyenne des cristallites des fibres de rayonne de viscose dépendent de la nature du procédé de régénération.(39)

- L'action des amines aliphatiques sur la cellulose conduit à un gonflement qui entraîne la décristallisation. Ainsi l'éthylamine liquide réduit la cristallinité de la cellulose de coton. On peut extraire l'éthylamine avec un solvant organique (hexane par exemple) ou par évaporation (40). Le taux de cristallinité passe de 70 % à 20 % environ. La décristallisation de la cellulose peut aussi être réalisée avec des solutions aqueuses d'éthylamine (41) contenant 70 à 100 % d'éthylamine. L'action des hydroxydes d'alcoyle ammonium quaternaire dans l'eau provoque la gélatinisation et la disparition des domaines cristallins.

- Le traitement de la cellulose par le benzène en provoquant sa déshydratation peut amener une diminution du taux de cristallinité (42).

- La gélatinisation des nitrocelluloses opérée avec des

mélanges d'acétone et d'hexane conduit à la fixation d'acétone. Lorsque cette fixation reste statistiquement inférieure à trois molécules d'acétone par reste glucose, on observe un gonflement intense des parties amorphes puis lorsque le nombre de molécules d'acétone par reste glucose devient légèrement supérieur à trois, il se produit une gélatinisation irréversible avec effondrement de la structure cristalline.

b) Réaction chimique proprement dite entre le réactif et la cellulose : Par exemple l'oxydation de la cellulose en modifiant les liaisons par pont hydrogène des groupes hydroxile peut conduire à une variation du taux de cristallinité (43).

Il existe de nombreux exemples d'actions chimiques sur d'autres hauts polymères que la cellulose, qui conduisent à des variations du taux de cristallinité. Le polystyrène isotactique peut être transformé en polyparaiodostyrène amorphe par action de l'iode et de l'acide iodique (44). Le polyparanitrostyrène amorphe peut cristalliser en gonflant avec de la cyclohexanone chaude (45).

CHAPITRE III

INCIDENCES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES

Nous verrons successivement

I - Propriétés mécaniques dureté, résistance à l'abrasion, plasticité, résistance à la traction, rigidité....
II - Point de fusion
III - Opacité
IV - Constante diélectrique
V - Densité
VI - Chaleur de combustion
VII - Propriétés en relation avec la perméabilité aux liquides et aux gaz

a) Perméabilité et diffusion
b) Sorption
c) Gonflement et solubilité

I - PROPRIETES MECANIQUES (1),(48),(49),(50),(51),(52),(53)

Les propriétés mécaniques des hauts polymères dépendent essentiellement du degré de cristallinité, du D.P. et de la distribution des D.P.. Mais il est des cas où des polymères de même constitution chimique et de même degré de cristallinité ont des propriétés mécaniques très différentes. Par exemple le polypropylène refroidi à des vitesses différentes est plus ou moins transparent, plus ou moins flexible et possède des élongations à la rupture plus ou moins grandes bien que le taux de cristallinité soit à peu près le même pour tous les échantillons. Dans ce cas c'est la taille des sphérulites qui influe sur ces propriétés (46). KEITH et PADDEN affirment que lors de l'étirement la rupture des chaînes se produit à la frontière des sphérulites

(47). L'orientation des domaines cristallins a aussi une grande importance. Ainsi la résistance à la traction du diacétate de cellulose est de 1,5 g/denier à sec. Par étirage elle devient 2,9 g/denier.

Un taux de cristallinité élevé correspond à de bonnes propriétés mécaniques permettant un travail aisé aux outils tels que tour, scie etc... La dureté et la rigidité des chaînes, qui sont des conséquences d'une haute cristallinité, augmentent la dureté, la rigidité et la résistance à l'abrasion des hauts polymères. Cependant les hauts polymères cristallins ont du fait de leur rigidité une mauvaise plasticité et sont donc d'un moulage difficile. De nombreux auteurs ont récemment étudié l'influence du taux de cristallinité sur les propriétés mécaniques des hauts polymères et en particulier l'allongement à la rupture en étudiant la courbe : force appliquée en fonction de l'allongement, l'énergie de rupture W tirée de cette courbe :

$$W = \int_{0}^{\text{rupture}} F d\Delta l$$

F : force

Δl : allongement

La courbe "stress-strain" : ténacité (force par unité de section) en fonction de l'allongement relatif $(\Delta l/l) \times 100$, permet d'atteindre le module d'élasticité ou module d'YOUNG : E,

$$E = \frac{F}{S} \cdot \frac{1}{\Delta l/_{l}}$$

dont dépend en particulier la résistance à la flexion.

Le fluage est la déformation suivant l'allongement instantané.

Donnons l'exemple de la "décristallisation" de la cellulose par les amines : la résistance à la traction F reste

inchangée après ce traitement alors que l'allongement à la rupture Δl augmente. On augmente donc l'énergie de rupture W.

II - POINT DE FUSION

Il suffit de se rapporter au chapitre II

III - OPACITE

Ce sont les cristallites qui sont responsables de l'opacité des hauts polymères (1) et en augmentent leur taux de cristallinité on augmente leur opacité (24), (53). La cellophane, qui est de la cellulose amorphe, est transparente.

IV - CONSTANTE DIELECTRIQUE

Elle dépend de la cristallinité (52). TAKAYANAGI a montré dans le cas du polyflumarate d'éthylène (54) que $(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)$ diminue lorsque le taux de cristallinité augmente.

ε_o : constante diélectrique "statique"

ε_∞ : constante diélectrique pour des fréquences $\longrightarrow \infty$

V - DENSITE

Elle dépend de la cristallinité (52). C'est un fait général que la densité de la phase amorphe est plus petite que celle de la phase cristalline (24). La mesure de la densité permet de connaître le taux de cristallinité : voir chapitre V.

VI - CHALEUR DE COMBUSTION

Les chaleurs de combustion des phases cristalline et amorphe sont différentes pour un même haut polymère. La diffé-

rence des deux égale la chaleur de cristallisation. KAGAWA et SUKAI ont déterminé la chaleur de combustion de la cellulose cristalline : 664,7 kc/mole et celle de la cellulose amorphe : 676,9 Kc/mole. La chaleur de cristallisation de la cellulose est donc 12,2 Kc/mole. Les mêmes auteurs ont trouvé que la chaleur de combustion de la cellulose décroît linéairement en fonction du taux de cristallinité (78).

VII- PROPRIETES EN RELATION AVEC LA PERMEABILITE AUX LIQUIDES ET AUX GAZ

a) Perméabilité et diffusion

Du fait de l'agencement resseré des chaînes macromoléculaires dans les régions cristallines ces dernières sont plus imperméables que les régions amorphes. L'orientation des domaines cristallins joue un grand rôle et il est des exemples où des échantillons cristallins sont plus accessibles que des échantillons amorphes. C'est le cas de la viscose : une fibre de viscose (cellulose régénérée) est constituée d'un "coeur" entouré d'une "peau" : "skin". IVANOW (56) a montré que bien que la "peau"soit moins cristalline que le "coeur",elle est moins accessible aux colorants car elle possède un plus grand degré d'orientation de ses chaînes que le "coeur".

Cependant, en général, la perméabilité des films plastiques diminue quand le degré de cristallinité augmente (57). LASOSKI et COBBS (58) ont montré dans une étude sur les films de polyéthylène, nylon 6-10, polyparaphtalate d'éthylène non orientés que la perméabilité P à la vapeur d'eau dépend de la fraction amorphe Xa selon une relation de la forme :

$$P = P_a \quad X_a^2$$

Cette relation n'est qu'un cas particulier de la relation de KLUTE (59) qui considère que le polymère (il étudie le polyéthylène) est constitué de régions cristallines, imperméables,

incrustées au hasard dans une phase amorphe, perméable, et aboutit pour la perméabilité à l'eau à la relation :

$P = P_a \; X_a \; \Psi$ (1)

P_a perméabilité de la région amorphe

X_a fraction de volume amorphe

Ψ fonction $\Psi = f \cdot (X_a)$

Pour les polymères non orientés possédant des faibles degrés de cristallinité Ψ est proportionnel à X_a.

Pour $0,5 < X_a < 1$ on a :

$\frac{P}{P_a} = \gamma X_a^2 + (1-\gamma) X_a$ γ : pente de $\Psi = f(X_a)$ dans la région où Ψ est proportionnel à X_a

Il y a accord entre P_a calculé grâce à la relation (1) et P_a expérimental pour le nylon 6/10 et le polyparaphtalate d'éthylène.

BRANDT (60) estime que le coefficient de diffusion de l'éthane dans le polyéthylène cristallisé est très petit, tandis que pour le polyéthylène amorphe il trouve la valeur $D = 3.10^{-6}$ cm2/s. MICHAELS et PARKER (61) aboutissent à une conclusion analogue, à savoir que la vitesse de diffusion des gaz dans le polyéthylène dépend beaucoup du taux de cristallinité et que les cristallites sont imperméables. Enfin KUPPERS et REID (62) ont adapté la première loi de FICK à la diffusion dans les hauts polymères amorphes.

b) Sorption

La sorption de la vapeur d'eau étudiée par HERMANS et CHAMPETIER se fait surtout dans les régions amorphes de la cellulose pour des humidités relatives petites (63). La sorption est associée à des sites polaires spécifiques et chaque type de

groupe chimique a un pouvoir absorbant spécifique pour une humidité relative donnée, à condition que ce site soit accessible à la vapeur d'eau. La fixation d'eau provoque un gonflement extra-réticulaire ou intermicellaire et seules les parties amorphes gonflent. Le diagramme de rayons X est inchangé.

Dans le cas de la soie du Bombyx mori (64) LUCAS et SMITH ont montré que 30 % de l'eau sorbée est retenue sur la surface des cristallites. Ce chiffre est obtenu à partir des résultats concernant la distribution des groupes aminoacide entre les phases cristalline et amorphe de la fibroïne de la soie. Ceci est en accord avec les possibilités pour ces groupes hydrophiles de se méthyler et de se tosyler.

L'absorption d'iode par le nylon 6 obtenue par imprégnation avec une solution aqueuse d'iode et d'iodure de potassium (65) correspond à une courbe sigmoïde de la quantité d'iode absorbée en fonction de la concentration en iode. Lorsque le degré de cristallinité augmente, les valeurs des concentrations pour lesquelles la sorption d'iode augmente rapidement se trouvent déplacées vers la région de plus grande concentration. Cependant la valeur de saturation de sorption d'iode ne dépend pas du degré de cristallinité (valeur obtenue pour une concentration en iode supérieure à 0,8 N).

ODANI et coll. (66) ont calculé la fraction de volume des cristaux d'échantillons isotactiques de polystyrène à partir des isothermes d'absorption de benzène en supposant que le benzène est sorbé dans les parties amorphes du polymère. Les résultats sont en accord avec les résultats trouvés par les méthodes de diffraction de rayons X.

c) Gonflement et solubilité

Le polystyrène atactique est soluble dans la methyl-èthyl-

cétone à froid tandis que le polystyrène isotactique ne l'est pas (66), (67).

Le degré de gonflement défini comme l'augmentation de masse unitaire du caoutchouc dans la vapeur de kérosène dépend de sa cristallinité (68). VOLKOVA et VOLKENSHTEIN ont montré qu'il n'y a pas de changement mesurable des distances interatomiques pendant le gonflement et cependant l'échantillon devient amorphe quand le gonflement dépasse 15 %. Ce fait est à rapprocher de l'action de la soude et des amines sur la cellulose ainsi que de la gélatinisation des nitrocelluloses par l'acétone. Le gonflement de la cellophane (cellulose régénérée) à l'eau est important.

CHAPITRE IV

INCIDENCES SUR LES PROPRIETES CHIMIQUES

Pour des raisons d'accessibilité, les domaines amorphes sont en général plus réactifs que les domaines cristallins vis à vis des agents chimiques, pour une même substance macromoléculaire.

Les réactions chimiques de la cellulose sont d'une importance industrielle considérable et ont été particulièrement bien étudiées pour cette raison (69). Les attaques chimiques de la cellulose conduisent à une augmentation du taux de cristallinité (70). La cellulose mercerisée, qui renferme une proportion plus importante de domaines amorphes que la cellulose de départ, a une activité chimique plus grande. Lors de l'hydrolyse acide de la cellulose il y a d'abord attaque des régions amorphes (71). BATTISTA en étudiant la cinétique d'hydrolyse est arrivé à déterminer la proportion des domaines cristallins et amorphes. SHARPLES (72) a déterminé les constantes de vitesse d'hydrolyse du cellobiose, du coton et de l'hydrocellulose de coton et a montré que la constante de vitesse de dégradation des extrémités des cristallites est bien plus petite que celle de la dégradation des régions amorphes. La vitesse de xanthogénation est plus grande pour les régions amorphes que pour les régions cristallines (73). L'acétylation se fait d'abord sur les parties amorphes du coton (74). Certains oxydants, tel le bichromate acide, n'attaquent que les parties amorphes de la cellulose. Les champignons (fongies) secrètent des enzymes qui dégradent la cellulose. Cette hydrolyse enzymatique se fait jusqu'au glucose dans les parties amorphes, alors que les parties cristallines restent inaltérées.

Ce qui est vrai pour la cellulose l'est aussi pour les autres substances macromoléculaires. GLAVIS (75) a montré que les

phases cristalline et amorphe du polymétacrylate de méthyle présentent des différences de réactivité vis à vis des agents hydrolytiques alcalins et acides. La vitesse d'oxydation du polyéthylène à l'état solide, définie par l'augmentation de la quantité d'oxygène, dépend du taux de cristallinité (76). L'oxygène ne pénètre que dans les parties amorphes et la quantité d'oxygène retenue par le haut polymère est inversement proportionnelle au taux de cristallinité.

Il est intéressant de donner ici un aperçu de la complexité d'une réaction topochimique, complexité due à la structure hétérogène des substances macromoléculaires. Etudions l'action de l'acide acétique sur la cellulose. Cette réaction a été décrite par HILLER (77). La réaction des "linters" de coton séchés à 105°C et de l'acide acétique à 97 % s'arrête pour des faibles taux d'acétylation. Dans une première phase la réaction est rapide et ensuite elle est beaucoup plus lente. Pour rendre compte de ces deux faits expérimentaux il faut se rappeler la structure de la cellulose. Nous démontrerons que seuls les groupes hydroxyle ne participant pas à des liaisons par pont hydrogène réagissent avec l'acide acétique, ceci explique le faible taux d'acétylation. Les groupes - OH réactifs existent :

- sur la surface des fibres

- à l'intérieur des régions amorphes et dans les craquelures des régions cristallines.

Les- OH de la surface des fibres réagissent facilement car ils sont en contact avec le milieu réactionnel,ce qui implique une vitesse rapide pour le premier stade de la réaction.

La vitesse de diffusion de l'acide acétique, qui est lente, détermine la vitesse de réaction des - OH de l'intérieur de la fibre (- OH qui ne sont pas liés par des liaisons par pont hydrogène), ce qui explique la vitesse lente du deuxième stade de la réaction.

HILLER applique l'équation de la diffusion à la fibre cellulosique en la considérant comme un cylindre dont la hauteur est bien supérieure au diamètre.

$$\frac{\overline{c}}{C_o} = 1 - 0{,}692 \cdot 10^{-2{,}51\ Dt/a^2} -$$

$\overline{c}$: concentration du corps qui diffuse dans le cylindre au temps t

C_o : " " " à la surface du cylindre

D : coefficient de diffusion

a : rayon du cylindre

Quant à l'énergie d'activation elle est :

$$- E_{exp} = \frac{4{,}57 \log D1/D2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

or $D = \frac{K}{\eta}$ D : coefficient de diffusion
η : viscosité

$$\text{Donc : } E_{exp} = \frac{4{,}57 \log \eta_1/\eta_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

Les résultats expérimentaux, correspondant aux vitesses lentes de la deuxième étape réactionnelle, concordent avec cette formule.

La relation reliant les constantes de vitesse k_f et k_b de la réaction :

$$RO\ Ac + H_2O \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} RO\ H + HO - Ac$$

aux concentrations en - OH est :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_s}{dt} + \frac{dx_i}{dt}$$

Avec : Vitesse à l'intérieur de la fibre :

$$\frac{dx_i}{dt} = k_{f_i} (a_i - x_i) \; b - k_{b_i} \; (c_i + x_i) \; d$$

x_i : concentration des -OH de l'intérieur de la fibre ayant réagi

a_i : concentration initiale en groupe acétate

c_i : concentration initiale en groupe -OH de l'intérieur de la fibre

b : concentration initiale en eau

d : concentration initiale en acide acétique

Vitesse sur la surface : $\frac{dx_s}{dt}$: expression analogue.

En résumé : seuls les -OH non liés par des liaisons par pont hydrogène réagissent avec l'acide acétique (en effet les diagrammes de rayons X sont inchangés après réaction des fibres avec l'acide acétique).

Les - OH de la surface de la fibre réagissent suivant le même mécanisme qu'en phase homogène.

Les - OH de l'intérieur de la fibre qui ne sont pas liés par des liaisons par pont hydrogène réagissent avec une vitesse qui dépend de la diffusion de l'acide acétique à l'intérieur de la fibre.

La valeur de 12 % de - OH réactifs correspond au taux de cellulose amorphe.

Pour obtenir un taux d'acétylation supérieur, il faut rompre les liaisons par pont hydrogène. Pour ce faire il faut apporter une énergie égale à l'énergie libre de cristallisation de la cellulose = ΔF° (liaison H)

$$\Delta F^\circ_{(\text{liaison H})} = \Delta H^\circ_{(\text{liaison H})} - T\Delta S^\circ_{(\text{liaison H})}$$

Or $- \Delta H^\circ_{(\text{rupture liaison H})} = 6{,}2$ kc/mole (pour les alcools simples, déterminé par PAULING)

$- T\Delta S^\circ_{(\text{liaison H})}$ peut être estimé à partir des mesures de gonflement :

NEALE et STRINGFELLOW ont suggéré que pendant la sorption d'eau, l'eau forme des liaisons par pont hydrogène avec - OH de la cellulose, non associés. Les énergies de gonflement peuvent donc être comparées aux énergies de formation des liaisons par pont hydrogène dans la cellulose. WALKO a trouvé

$T\Delta S$ = - 82 c/g d'eau absorbée à 100°C.

Cette valeur est à peu près égale à la variation d'entropie due à la formation d'une liaison par pont hydrogène entre l'eau et la cellulose, on admet que c'est aussi à peu près la variation d'entropie correspondant à la formation d'une liaison par pont hydrogène entre deux - OH de la cellulose.

Donc pour rompre une liaison par pont hydrogène de la cellulose il faut une variation d'entropie de

$T \Delta S$ = + 82 c/g d'eau

$T \Delta S^\circ_{(\text{liaison H})}$ = + 1476 c/mole eau (ou mole - OH) si on suppose que tous les -OH sont liés par des liaisons par pont hydrogène.

Donc à 100°C :

$$\Delta F^\circ_{(\text{liaison H})} = (6200 - 1476) \text{ c/mole - OH}$$

$$\Delta F^\circ_{(\text{liaison H})} = 4.724 \text{ c/mole - OH.}$$

CHAPITRE V

METHODES DE MESURE DU TAUX DE CRISTALLINITE

I - METHODES CHIMIQUES

Nous avons rangé sous cette rubrique les méthodes qui font appel à des réactifs chimiques liquides ou en solution. De ce fait, les déterminations de la cristallinité sont incertaines, car le liquide employé risque de provoquer un gonflement du haut polymère étudié, donc une modification de son taux de cristallinité.

a) Méthode d'adsorption de l'iode

SCHWERTASSEK (79) imprègne la cellulose par une solution aqueuse d'iode et d'iodure de potassium. Comme l'a montré HESS (80), l'iode peut s'incorporer dans les régions cristallines aussi bien que dans les régions amorphes. L'iode qui se trouve retenu dans les régions amorphes peut être éliminé par lavage à l'eau tandis que l'iode contenu dans les régions cristallines y reste emprisonné. En dosant ensuite l'iode fixé par les fibres, on peut avoir une estimation du taux de cristallinité de la cellulose étudiée. Ainsi GOHLKE (38) utilise la méthode de SCHWERTASSEK pour déterminer la variation de la cristallinité de la cellulose après traitement à la soude. Les résultats sont comparables avec ceux obtenus à partir de la méthode d'hydrolyse (81).

b) Méthodes d'hydrolyse

La méthode de YURUGI (82) consiste à traiter la cellulose (cellulose de pulpe de bois ou cellulose régénérée) par H Cl, 2N à 100°C pendant 15 mn et à déterminer la solubilité du résidu cellulosique ainsi obtenu dans NaOH, 2, 4, 6 et 8% à 20°C. La

solubilité de ce résidu ne varie que faiblement avec le D.P., mais dépend de la cristallinité (ainsi que de l'orientation et de la distribution des parties cristallines).

D'autres méthodes d'hydrolyse acide ont été proposées pour déterminer la cristallinité de la cellulose (83).

c) Méthodes de sorption

La technique qu'emploie ASUNMAA (84) pour déterminer la distribution des parties de la cellulose qui sont accessibles à l'eau est particulièrement élégante. La fibre de cellulose, gonflée à l'eau, est imprégnée avec une solution de nitrate d'argent. Les ions argent sont réduits à l'intérieur des fibres par de l'hydroquinone à 1%. Le métal emprisonné dans la cellulose est révélé par étude des fibres ainsi traitées au microscope électronique.

De nombreuses autres méthodes de sorption d'eau ou de liquides organiques sont connues.

d) Méthodes de mesure de la chaleur de dissolution

Désignons par Cr les parties cristallines et Am les parties amorphes d'un même macropolymère. Les solutions de Cr et Am dans un même solvant sont identiques. La mesure de la chaleur Q dégagée par dissolution d'une molécule -gramme de polymère de taux de cristallinité x permet de calculer x, si l'on connait les chaleurs moléculaires de dissolution $E_{Cr.}$ et $E_{Am.}$ En effet :

$$Q = E_{Am} (1-x) + E_{Cr}.x$$

D'ailleurs les vitesses de dissolution sont très différentes pour les parties cristallines et amorphes et il est pos-

sible de séparer dans l'enregistrement calorimétrique la portion due à la dissolution des parties cristallines de celle qui est due à la dissolution des parties amorphes (85).

Ainsi CALVET et HERMANS (86) ont pu déterminer le taux de cristallinité de la cellulose grâce à la mesure de la chaleur de dissolution de ce haut polymère dans une solution aqueuse de cuprié thylènediamine à l'aide du microcalorimètre à compensation par effets JOULE et PELTIER. La connaissance préalable du taux de cristallinité d'échantillons de cellulose (déterminé par les méthodes de diffraction de rayons X) permet de calculer la chaleur de cristallisation de la cellulose. Inversement la connaissance de cette dernière valeur permet de déterminer les taux de cristallinité par la mesure de la chaleur de dissolution.

MIKHAILOV et FAINBER (87) ont pu déterminer les valeurs de la chaleur de dissolution du polycaprolactame amorphe et cristallin dans l'acide formique. Elles sont respectivement 6,10 et 17,44 c/g.

II - MODULE DE TORSION

La mesure de leur module de torsion peut quelquefois permettre de déterminer le taux de cristallinité des hauts polymères avec une grande précision (88), (89).

III - VOLUME MASSIQUE ET MESURES DILATOMETRIQUES

La détermination du volume massique des hauts polymères permet de déterminer leur taux de cristallinité. En effet cette propriété est additive pour les parties cristalline et amorphe d'une même substance macromoléculaire.

(1) $V = xV_{Cr} + (1-x)\ V_{Am}$

V : volume massique mesuré ;

V_{Cr} : volume massique de la partie cristalline (déterminé à partir des dimensions de la maille à l'aide des mesures de diffraction de rayons X) ;

V_{Am} : volume massique de la partie amorphe ;

x : taux de cristallinité (fraction en masse des parties cristallines).

Cependant la détermination de V_{Am} est difficile. Pour la cellulose, il est mesuré sur la cellulose rendue amorphe par broyage au moulin colloïdal. Pour le caoutchouc il est déterminé sur un échantillon non tendu. Pour les polymères fusibles, on trace la courbe qui donne le volume massique en fonction de la température pour des températures supérieures au point de fusion et extrapole la droite ainsi trouvée en dessous du point de fusion, jusqu'à la température envisagée.

Cette méthode est possible lorsque les valeurs des volumes massiques des parties cristallines et amorphes du même haut polymère sont assez différentes. C'est le cas pour le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène (90) et le polychlorotrifluoroéthylène (91), par exemple.

Cependant l'extrapolation, telle que nous venons de la voir, aboutit quelquefois à des résultats erronés du fait que V_{Am} effectif est plus petit que V_{Am} donné par l'extrapolation; cela est attribué à l'effet contractif des régions cristallines.

SWAN (92) différencie la relation (1) par rapport à la température

(2) $$\frac{dV}{d\theta} = x\,\frac{dV_{Cr}}{d\theta} + (1-x)\,\frac{dV_{Am}}{d\theta}$$

Il vérifie que

$$(3)\quad V = V_o + V_1\theta + V_2\theta^2$$

$$(4)\quad V_{Cr} = V_{Cr_o} + V_{Cr_1}\theta + V_{Cr_2}\theta^2$$

Il obtient donc

$$(5)\quad V_{Am} = V_{Am_0} + V_{Am_1}\theta + V_{Am_2}\theta^2$$

En substituant (3), (4) et (5) en (1) et (2), on trouve x

$$x = \frac{V_{Am_0} - V_0}{V_{Am_0} - V_{Cr_0}} = \frac{V_{Am_1} - V_1}{V_{Am_1} - V_{Cr_1}} = \frac{V_{Am_2} - V_2}{V_{Am_2} - V_{Cr_2}}$$

Le degré de cristallinité se calcule donc à partir des volumes massiques, des pentes et courbures de la courbe donnant ce paramètre en fonction de la température.

Les mesures sont faites à l'aide d'un dilatomètre de BEKKEDAHL (94). Avant de disposer le polymère dans le dilatomètre, il est nécessaire de le dégazer pour enlever les polymères de bas poids moléculaire qu'il peut contenir. Les mesures de volume massique sont faites dans un thermostat à $\pm$ 0,01°C près, à température réglable. Les mesures sont longues car pour chaque valeur de θ il est nécessaire d'attendre que l'équilibre thermique se fasse (ce qui nécessite environ 15 mn pour chaque valeur de θ).

GRIFFITH et RANBY (93) emploient une méthode analogue pour déterminer le degré de cristallinité à l'aide des valeurs de $\frac{dV}{d\theta}$ au-dessus et en dessous de la température de vitrification.

De nombreuses déterminations de la cristallinité par cette méthode sont décrites dans la littérature (95) à (99).

La masse volumique des hauts polymères est facilement accessible (100). Elle peut être déterminée à l'aide d'un picnomètre (101) ou par la méthode de P.H. HERMANS (102) qui consiste à plonger le polymère dans un liquide ou un mélange de liquides de telle sorte qu'il y soit en équilibre indifférent. De nombreuses déterminations ont été faites à l'aide de cette méthode (103). SHARKOV et LEVANOVA (104) ont modifié la méthode dans le but d'éviter que les fibres de cellulose ne soient en contact avec l'air.

IV - DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X (105)

Le cliché d'une poudre parfaitement cristallisée obtenu par la méthode DEBYE-SCHERRER est caractérisé par des taches nombreuses et nettes, qui correspondent à une série d'angles de réflexion de BRAGG. Au contraire, le diagramme d'un solide amorphe est composé d'un petit nombre d'anneaux diffus.

Lorsque les deux phases (amorphe et cristalline) coexistent, leurs deux diagrammes sont, en principe, superposés. Comme l'intensité relative des deux diagrammes dépend de la proportion des domaines cristallins et amorphes, on peut imaginer des méthodes de détermination de la cristallinité (106). GOPPEL (107), (108), (109), compare quantitativement les diagrammes successifs grâce à des raies de diffractions d'un étalon qui reste inchangé d'une expérience à l'autre pour étudier la cristallinité du caoutchouc. KOURIS (110) se sert de l'intensité maximale de l'air comme référence d'intensité dans la détermination de la cristallinité de la cellulose. KRIMM (111), (112) a utilisé le diffractomètre à compteur GEIGER-MÜLLER pour déterminer la cristallinité des hauts polymères, ainsi que WAKELIN (113) et SAKURADA (114).

En réalité les diagrammes sont souvent fort complexes; les taches peuvent être floues bien que nombreuses (c'est le cas pour la cellulose); quelquefois le diagramme est constitué par des

anneaux nets. Ce fait prouve que le passage de l'état parfaitement ordonné à l'état amorphe se fait souvent avec continuité et qu'il est difficile de tracer une frontière nette entre les domaines cristallins et amorphes. La mesure de la cristallinité est donc difficile. Cependant HERMANS et WEIDINGER ont essayé de déterminer la cristallinité de la cellulose (115) à (118) en se plaçant dans de bonnes conditions expérimentales : chambre sous vide (pour éviter la diffusion due à l'air) et rayonnement rigoureusement monochromatique. Ces auteurs ont admis que la partie continue du diagramme est due à la phase amorphe et que les pics isolés sont dûs à la partie cristalline. Ils déduisent la cristallinité de l'intensité relative des deux courbes, par décomposition graphique. Cependant il faut considérer leurs résultats avec prudence car, puisque les taches de diffraction qu'ils ont obtenues sont larges, le cristal est imparfait et rien ne permet de supposer que ce cristal ne produise pas une diffusion continue. Ainsi GJÖNNES arrive à expliquer le diagramme de rayons X de la cellulose native sans introduire la notion de région amorphe(119).

Ces derniers temps (120), (121) s'est développée la technique de la diffraction des rayons X aux petits angles, appliquée à la détermination de la cristallinité. Cette méthode consiste à détecter les phénomènes de diffraction près de la tache centrale (122). Comme monochromateurs on utilise des cristaux qui éliminent les radiations du spectre continu. Les mesures quantitatives sont faites à l'aide d'un compteur, de telle sorte que la mesure ne dure que quelques dizaines de minutes.

La cristallinité de nombreuses fibres a été étudiée. Signalons par exemple les études faites pour

le polycaprolactame (139),
le polyéthylène (126), (127), (128),
le polypropylène (129), (130),
le polystyrène (131),
le caoutchouc de silicone (132),

le nylon (133), (134),
le poly-tert-butylvinyléther (135),
le polyparaphtalate d'éthylène (136) - (137),
le polymétacrylate de méthyle (138).

V - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Il y a des bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques pour les parties cristallines, d'autres le sont pour les parties amorphes du même polymère. Par exemple, pour le polychlorotrifuoroéthylène, la bande à 440 cm^{-1} est attribuée aux domaines cristallins et la bande à 754 cm^{-1} aux domaines amorphes (140). On peut donc imaginer la possibilité de déterminer la cristallinité en se servant de telles bandes caractéristiques. Ainsi HEINEN (141) détermine la cristallinité du polypropylène en utilisant les bandes à 846 et 1171 cm^{-1}, qu'il attribue aux parties cristallines et amorphes, respectivement. On a effectivement la relation suivante :

absorbance à 846 cm^{-1}/absorbance à 1171 cm^{-1} = k V + k'

où k et k' sont des constantes et V le volume massique du polymère.

Les bandes que l'on attribue aux parties cristallines disparaissent au-dessus du point de fusion comme l'ont montré PROKROVSKII et VOLKENSHTEIN (142). MIYAKE (143) a prouvé que les bandes attribuées aux parties cristallines du polyparaphtalate d'éthylène se retrouvent pour plusieurs esters aromatiques de l'éthane diol à l'état cristallisé; plusieurs bandes imputables aux parties amorphes se retrouvent à l'état fondu. Dans ce cas, le changement spectral après cristallisation du haut polymère fondu peut être interprété par l'isomérie de rotation du reste éthane diol qui, en cristallisant, prend la configuration trans. La même interprétation est donnée aux bandes cristallines et amorphes du polyoxyde de propylène par KAWASAKI (144) : les bandes cristallines correspondent à la configuration trans.

Dans le cas de la cellulose, l'intensité de la bande O-H ("stretching") renseigne sur le nombre de liaisons par pont hydrogène (on sait que ce nombre est en relation avec la cristallinité (145).

Puisque l'accessibilité aux réactifs dépend de la cristallinité, on peut se servir, pour mesurer sa cristallinité, de l'intensité relative des bandes O-H et O-D de la cellulose traitée par D_2O (146).

Les techniques expérimentales ne présentent pas de difficultés spéciales : POKROVSKII se sert de films de polypropylène d'épaisseur 200 μ et de films de polystyrène d'épaisseur 25 μ, pour étudier ces deux polymères. Dans le cas de la cellulose on peut avoir recours à la technique des pastilles de bromure de potassium (147) et (148), ou bien étudier la cellulose en milieu dispersant d'hexachlorobutadiène (146).

Il est intéressant de signaler que le spectre du polytetrafluoroéthylène change d'aspect à 19°C; cette température est le point de transition de cette substance macromoléculaire (149).

VI - RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N.)

Puisque la R.M.N. est une mesure de la liberté relative du mouvement des protons, les spectres des polymères cristallins doivent être différents de ceux des polymères amorphes. Les substances cristallines, rigides, sont caractérisées par des bandes larges. Au contraire, dans les liquides, les mouvements moléculaires sont rapides et les spectres R.M.N. sont caractérisés par des bandes étroites (les bandes deviennent de plus en plus étroites lorsque la température augmente). Dans le cas d'une substance macromoléculaire, on peut rencontrer des bandes superposées qui sont attribuables aux parties cristallines et amorphes, respectivement.

Dans certains cas les bandes sont séparables par décomposition des courbes et comme les aires des bandes sont proportionnelles au nombre des noyaux qui y participent, il est possible de déterminer le taux de cristallinité. Ainsi WILSON et PAKE (151), qui ont étudié les résonnances nucléaires de H^1 et F^{19} du polyéthylène et du téflon, ont remarqué dans les spectres de ces substances la présence d'une bande étroite partiellement superposée sur une bande plus large. SLICHTER et MC. CALL (152) sont parvenus à décomposer le spectre du polyéthylène en ses deux bandes (large et étroite) et à déterminer la cristallinité de ce polymère en faisant le rapport des aires des deux bandes. FUJIWARA (153) a employé la même méthode pour déterminer la cristallinité d'un échantillon de polyéthylène et celle d'un échantillon de polychlorure de vinyle.

Quelquefois la décomposition des bandes n'est pas possible, c'est le cas pour le polyacrylate de tert.butyle (154).

Cependant NISHIOKA (155) observe que la largeur de la bande de F^{19} du polychlorotrifluoroéthylène (cette largeur est définie comme étant la distance entre les pentes maximales positive et négative, en gauss) devient de plus en plus grande lorsque le taux de cristallinité augmente.

La résonnance magnétique nucléaire, utilisée comme méthode de détermination de la cristallinité, semble à l'heure actuelle en plein essor (156), (157) et (158).

VII - COMPARAISON DES DIVERSES METHODES DE MESURE DE LA CRISTALLINITE

La cristallinité dépend souvent de la méthode de mesure adoptée (8). Si dans bien des cas il y a proportionnalité entre les degrés de cristallinité déterminés par diverses méthodes (par exemple le volume massique du polypropylène isotactique est pro-

portionnel au taux de cristallinité déterminé par diffraction des rayons X, la masse volumique du même polymère est reliée à l'absorbance à 10,03, 11,90 et 12,37 μ par une relation linéaire (159), ...) les valeurs numériques de la cristallinité d'un même échantillon dépendent de la méthode de détermination et peuvent souvent varier de 30 à 40 %. Ainsi P.H. HERMANS trouve, pour un même échantillon de cellulose native les valeurs suivantes pour la cristallinité :

68 % par la méthode de sorption
60 % par mesure de la masse volumique
70 % à l'aide des diagrammes de rayons X

et pour une cellulose régénérée :
35 % par la méthode de sorption
25 % par mesure de la masse volumique
39 % à l'aide des diagrammes de rayons X.

Dans le cas du paraphtalate d'éthylène, FARROW et WARD (12) ne trouvent pas de relation entre les résultats des trois méthodes suivantes : spectroscopie infra-rouge, diagrammes de rayons X et masse volumique. Les valeurs de la cristallinité données par la méthode infra-rouge sont les plus grandes, les valeurs les plus petites sont celles calculées à partir des diagrammes de rayons X.

C O N C L U S I O N

Il ressort de cette étude qu'il est impossible de tracer une séparation nette entre les domaines cristallins et amorphes d'une substance macromoléculaire. On ne peut pas considérer ces domaines comme deux phases distinctes; le passage de l'état ordonné du cristal à l'état amorphe se fait avec continuité, à l'encontre de ce que suggérait la théorie micellaire.

Il n'est donc pas surprenant que la mesure de la cristallinité d'une substance macromoléculaire dépende de la méthode adoptée.

Cependant la notion de cristallinité, qui rend compte globalement du degré d'ordre d'une substance polymérique, a été conservée essentiellement pour des raisons pratiques : les propriétés qui déterminent l'intérêt industriel d'un haut polymère (le point de fusion, le point de ramollissement,les propriétés mécaniques, la facilité du moulage, l'opacité, l'accessibilité aux réactifs et par conséquent la résistance aux agents chimiques, au vieillissement, etc...) dépendent en premier lieu du taux de cristallinité.

Aussi, bien des recherches en chimie macromoléculaire sont-elles entreprises dans le but de modifier la cristallinité des hauts polymères dans le sens désiré.

B I B L I O G R A P H I E

(1) BUNN, Soc. Chem. Ind. (Londres), monogr. 5, 3 (1959)

(2) DOBBS, Amer. J. Phys., 28, 243 (1960)

(3) KELLER, Makromol. Chem., 34, 1 (1959)

(4) HARTLEY, Ricerca sci.25, Suppl.Simposia intern.chim.macromol. (Milan,Turin) 577 (1954)(Pub.1955)

(5) KOZLOFF, Vissokomolekouliarnie Soedininia, 2, 284 (1960)

(6) KARGIN et MARKOVA, Dokl. Akad. Nauk.S.S.S.R.,117,427 (1957)

(7) KARGIN, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.,122, 97 (1958)

(8) URQUHART, Textile Research J., 28, 159 (1958)

(9) KILIAN et JENCKEL, Z. Elekrochem., 63, 951 (1959)

(10) HYNDMAN et ORIGLIO, J.Polymer. Sci.,39, 556 (1959)

(11) NAGAI et NAGAI, Kobunshi Kagaku, 15, 778 (1958)

(12) FARROW et WARD, Polymer , 1, 330 (1960)

(13) CHAMPETIER, Revue Ciba, 57, 459 (1958)

(14) NATTA, Chim. et Ind., 77, 1009 (1957)

(15) NIELSEN, J. appl. Polymer. Sci., 2, N°6, 351 (1959)

(16) TUNG et BUCKSER, J. phys. Chem., 62, 1530 (1958)

(17) YAMADA et TAJIMA, Ôyô Butsuri, 27, 257 (1958)

(18) JENCKEL, Kunststoffe Plastics, 5, 305

(19) TAKAHASHI et NUKUSHINA Sen - i - Gakkaishi, 16, 622 (1960)

(20) KENYON, J. Polymer. Sci., 40, 159 (1959)

(21) FULLER et BAKER, J. Chem. Educ., 20, 3 (1943)

(22) BAKER, FULLER et PAPE, J. Amer. Chem. Soc. 64, 776 (1942)

(23) BUNN et ALCOCK, Trans. Faraday Soc., 41, 317 (1945)

(24) CONIX et VAN KERPEL, J. Polymer. Sci., 40, 521 (1959)

(25) SOBUE et TABATA, J. Polymer. Sci., 44, 275 (1960)

(26) STATTON et GEIL, J. appl. Polymer. Sci., 3, N°7-9,357 (1960)

(27) RYBNIKAR, J. Polymer. Sci., 44, 517 (1960)

(28) MAJER, Coll. czech. chem. Comm., 25, 2454 (1960)

(29) OKAJIMA et KOBAYASHI, Kôgyô Kagaku Zasshi,59, 800 (1956)

(30) SOBUE et TABATA, J. appl. Polymer. Sci., 2, 66 (1959)

(31) KAISER, KOLLOID Z., 158, 63 (1958)

(32) TSETLIN et RAFIKOFF, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk, 1957, 1411
(33) KNIESS et KRATKY, Monatsch. Chem., 90, 506 (1959)
(34) WILLIAMS, J. amer. chem. Soc., 80, 2595 (1958)
(35) NISHIOKA, J. Polymer. Sci., 28, 617 (1958)
(36) CHARLESBY et KALLAGHAN, Phys. and Chem. Solids, 4, 306 (1958)
(37) FRANCK, Intern. Kongr. Elektronenmikroskopie, 4, Berlin, 1958 Verhandl. I, 363, Pub. (1960)
(38) GOHLKE et MÜLLER-GENZ, Faserforsch.u. Textiltech.,II, 31 (1960)
(39) TYLER et WOODING, J. Soc. Dyers Colourists, 74, 283 (1958)
(40) HAYDEL, Ind. Engng. Chem. 50, 74 (1958)
(41) SEGAL, Textile Research J., 29, 786 (1959)
(42) KOURIS, Canad. J. Chem., 36, 931 (1958)
(43) O'CONNOR, DU PRE, MITCHAM, Textile Research J.,28, 382 (1958)
(44) J. Polymer. Sci., 40, 578 (1959)
(45) MATLACK et BRESLOW, J. Polymer. Sci.,45, 265 (1960)
(46) WIJYA, Soc. Chem. Ind.(Londres), Monogr. 5, 35 (1959)
(47) KEITH et PADDEN, Jr. J.Polymer. Sci., 41, 525 (1959)
(48) KRAUS, SHORT, THORUTON, Rubber and Plastic Age, 38, 880 (1957)
(49) BACCAREDA et BUTTA, Chim. e. Ind., 40, 6 (1958)
(50) SOGOLOVA, AIKHODZHAEV et KARGIN, Zh.Fiz. Khim.,31, 2340 (1957)
SOGOLOVA, AIKHODZHAEV et KARGIN, ibid., 31, 2551 (1957)
(51) WOODWARD et SAUER, Soc. Chem.Ind.(Londres) monogr.5, 249 (1959)
(52) MUELLER et PFLUEGER, Plastics (Londres) 24, 350 (1959)
(53) MÜLLER et PFLÜGER, Kunststoffe 50, 203 (1960)
(54) TAKAYANAGI, Kôgyô Kagaku Zasshi, 59, 790 (1956)
(55) WARFIELD, S.P.E. Journal, 15, N°12, 1055 (1959)
(56) IVANOW, C.R.T. Mulhouse, Communication privée
(57) Tappi 41, 716 (1958) CA 53, N°10
(58) LASOSKI et COBBS, J. Polymer. Sci., 36, 21 (1959)
(59) KLUTE, J. appl. Polymer. Sci., 1, 340 (1959)
KLUTE, J. Polymer. Sci., 41, 307 (1959)
(60) BRANDT, J. Polymer. Sci., 41, 403 (1959)
(61) MICHAELS et PARKER Jr. J. Polymer. Sci., 41, 53 (1959)
(62) KUPPERS et REID, J. appl. Polymer. Sci., 4, 124 (1960)
(63) VALENTINE, Ann. Sci. textiles belges 3, 206 (1955)

(64) LUCAS et SMITH, J. textile Inst., 50, T.695 (1959)
(65) KIMURA, Kobunshi Kagaku 15, 288 (1958)
(66) ODANI, Bull. chem. Soc. Jap. 33, 117 (1960)
(67) DANUSSO et MORAGLIO, J. Polymer. Sci., 24, 161 (1957)
(68) VOLKOVA et VOLKENSHTEIN, Fiz. Tverdlova Tela I, 1272 (1959)
(69) MEYBECK, E.S.C.M., Communication privée.
(70) PARISOT et CHAMPETIER, Chim. et Ind. 77, 1317 (1957)
(71) DARUWALLA et SABRAMANIAM, Textile Research J.27, 827 (1957)
(72) SHARPLES, Trans. Faraday Soc., 53, 1003 (1957)
(73) BURKART, Svensk Papperstidn. 60, 88 (1957)
(74) BAILEY, Textile Research J. 28, 861 (1958)
(75) GLAVIS, J. Polymer.Sci., 36, 547 (1959)
(76) HAWKINS, J. Polymer. Sci., 41, I (1959)
(77) HILLER, J. Polymer. Sci., 14, 555 (1954)
(78) KAGAWA et SUKAI, Kôgyô Kagaku Zasshi, 59, 797 (1956)
(79) SCHWERTASSEK et DOUBEK, Faserforsch.u. Textiltech.9,361 (1958)
(80) HESS, STEINMANN et coll., Kolloid Z., 153, 128 (1957)
(81) NAKAI, Sen -i- Gakkaishi, 15, 13 (1959)
(82) YURUGI, J. chem. Soc. Japan, 58, 27 (1955)
(83) MAEDA, sen-i Gakkaishi, 1, 651 (1945)
(84) ASUNMAA, Svensk Papperstidn. 59, 527 (1956)
(85) CALVET et PRAT, Microcalorimètre, Masson et Cie, Paris, p.154 (1956)
(86) CALVET et HERMANS, J. Polymer. Sci., 6, 33 (1951)
(87) MIKHAILOFF et FAINBER, Nauch.Issledovatel.Trudy Vsessoyouz.Nauck. Issledovatel. Inst. Iskusstven. Volokna, 1955
(88) RISER, J. Polymer. Sci., 36, 543 (1959)
(89) MC. CRUM, A.S.T.M. Bull. N°242, 80 (1959)
(90) DANUSSO, MORAGLIO et NATTA, Ind. plastiques mod.(Paris) N°1, 40, 43, 53 (1958)
(91) HOFFMANN et WEEKS, J. Res.nation. Bur. Stand. 60, 465 (1958)
(92) SWAN, J. Polymer. Sci., 42, 525 (1960)
(93) GRIFFITH et RANBY, J. Polymer. Sci., 44, 369 (1960)
(94) BEKKEDAHL, J. Res.nation. Bur. Stand. 43, 145 (1949)
(95) CEFELIN, Coll. Czech. chem. Comm., 25, 1267 (1960)
(96) TRICK, J. Polymer. Sci., 41, 213 (1959)

(97) LANGAVECCHIA, Compt. rend. 31e Congr.intern. chim.ind., Liège, 1958, (Pub. Ind.chim. belge, Suppl.)2,347 (1959)

(98) KAO FEN TSU T'UNG HSUN, 3, 89 (1959), tiré de Sci.Abst. China, Chem. and Chem. Technol. N°5 abstr. N° 474 (1959)

(99) MATSUOKA, J. Polymer. Sci., 42, 511 (1960)

(100) KOBAYASHI, OKAJIMA et MIYA, J. chem. Soc. Japan 59, 82 (1956)

(101) IMOTO et NAKAI, sen -i Gakkaishi, 13, 808 (1957)

(102) HERMANS, HERMANS et VERMAAS, J. Polymer. Sci.,1, 156 (1946)
ibid., 1, 162 (1946)

(103) KAGAWA et SUKAI, Kôgyô Kagaku Zasshi, 59, 797 (1956)

(104) SHARKOFF et LEVANOVA, Zh.priklad. Khim.,32, 2357 (1959)

(105) GUINIER, Théorie et technique de la Radiocristallographie, Dunod, 1956

(106) MATTHEWS, PEISER et RICHARDS, Acta cristallogr.,2, 85 (1949)

(107) GOPPEL, Appl. Sci. Res., A.1, 3 (1947)

(108) ARLMANN, Appl. Sci. Res., A 1, 347 (1947)

(109) GOPPEL et ARLMANN, Appl. Sci. Res., A 1, 462 (1949)

(110) KOURIS, Canad. J. Chem., 37, 998 (1959)

(111) KRIMM et STEIN, Rev. Sci. Instr. 22, 920 (1951)

(112) KRIMM et TOBOLSKY, J. Polymer. Sci., 7, 57 (1951)

(113) WAKELIN, J. Appl. Phys. 30, 1654 (1959)

(114) SAKURADA, Kobunshi Kagaku, 15, 728 (1958)

(115) HERMANS et WEIDINGER, J. appl. Phys., 19 (1948)

(116) HERMANS et WEIDINGER, J. Polymer. Sci., 4, 135 (1949)

(117) HERMANS et WEIDINGER, ibid. , 709 (1949)

(118) HERMANS et WEIDINGER, ibid. 5, 565 (1950)

(119) GJÖNNES, Acta chem. Scand. 12, 489 (1958)

(120) HEIKENS, HERMANS et WEIDINGER, Verhandlungsber Kolloid-Ges. 18, 15 (1958)

(121) HERMANS, WEIDINGER, Makromol. chem., 39, 67 (1960)

(122) GUINIER, J. Polymer. Sci., 6, 557 (IX)

(123) BEL BOECH et GUINIER, C.R. Acad. Sci. 247, 310 (1958)

(124) WARRICK, J. Polymer. Sci., 27, 19 (1958)

(125) BONART, Norelco Reptr., 7 N°3, 81 (1960)

(126) HOLMES et PALMER, J. Polymer. Sci.,31, 345 (1958)

(127) SELLA, C.R. Acad. Sci., 248, 2348 (1959)

(128) CHEGODAEV, Zh. fiz. Khim., 33, 96 (1959)

(129) KRENTSEL, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk. 1958, 500

(130) NATTA, CORRADINI et CESARI, Atti accad. nazl. Lincei.Rend., Classe sci. fiz., mat., e. nat. 22, 11 (1957)

(131) NATTA, CORRADINI et BASSI, Nuovo cimento, 15, suppl.N°1,68 (1960)

(132) OHLBERG, ALEXANDER et WARRICK, J.Polymer.Sci.,27, 1 (1958)

(133) LITTLE et PHIL, Brit. J.appl. Phys.10, 225 (1959)

(134) BADAMI et HARRIS, J. Polymer. Sci., 41, 540 (1959)

(135) ROCH et SAUNDERS, J. Polymer.Sci., 38, 554 (1959)

(136) JOHNSON, J. appl. Polymer. Sci., 2, 205 (1959)

(137) FARROW et PRESTON, Britt. appl. Phys. II, 353 (1960)

(138) KAWASAKI, Makromol. chem., 36, 260 (1960)

(139) URBANCZYK, J..Polymer. Sci., 45, 161 (1960)

(140) MATSUO, J. Polymer. Sci., 25, 234 (1957)

(141) HEINEN, J. Polymer. Sci., 38, 545 (1959)

(142) PROKROVSKII et VOLKENSHTEIN Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.Ser. Fiz. 23, 1208 (1959)

(143) MIYAKE, J. Polymer. Sci.,38, 479 (1959)

(144) KAWASAKI, Polymer. 1, 315 (1960)

(145) O'CONNOR, Textile Research J. 28, 382 (1958)

(146) SOBUE et FUKUHARA, Kôgyô Kagaku Zasshi, 60, 320 (1957)

(147) HURTEBISE et KRÄSSIG, Ann. Chem., 32, 177 (1960)

(148) POLYAK, Izvest. vysshikh ucheb. Zavedenii,Lesnoi Zh.3,N°1, 152 (1960)

(149) MOYNIHAN, J. amer. chem. Soc.,81, 1045 (1959)

(150) POTTS Jr., Amer. Soc. testing Materials Spec.Tech. Publ.N°247, 225,(1958)

(151) WILSON et PAKE, J. Polymer. Sci.,10, 503 (1953)

(152) SLICHTER et MC. CALL, J. Polymer. Sci., 25, 230 (1957)

(153) FUJIWARA, Kôgyô Kagaku Zasshi, 59, 803 (1956)

(154) MILLER et RAUHUT, J. Polymer. Sci.,38, 63 (1959)

(155) NISHIOKA, Âyô Butsuri, 27, 269 (1958)

(156) DANJARD, Rev. Gén. caoutchouc 35, 51 (1958)

(157) PETERLIN, Makromol. Chem. 37, 231 (1960)

(158) NISHIOKA, J. phys. Soc. Japan, 15, 416 (1960)

(159) QUYNN, J. appl. Polymer. Sci. 2, 166 (1959)